

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-062503

(43)Date of publication of application : 19.03.1987

(51)Int.Cl.

H01F 1/04  
C22C 38/00

(21)Application number : 60-202324

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 12.09.1985

(72)Inventor : MEGURO NORIAKI

ENDO MINORU

TOKUNAGA MASAACKI

(54) PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet which has high reproducibility and stable magnetic characteristics by controlling the contents of oxygen and nitrogen in a permanent magnet alloy after sintered.

CONSTITUTION: In an alloy which has a composition shown by  $R1-\alpha R'\alpha(Fe1-xBx)z$  (wherein, R is a combination of one or two or more of Nd, La, Ce and Pr, R' is a combination of one or two or more of Tb, Hu and Dy and  $0 \leq \alpha \leq 4.0$ ,  $0.06 \leq (x) \leq 0.14$ ,  $4.0 \leq (z) \leq 6.5$ ), oxygen of weight ratio 1,000 to 12,000PPM is contained. An appropriate weight ratios of oxygen and nitrogen contained are different depending on the above-mentioned value (z) and for  $4.0 \leq (z) \leq 5.0$ , oxygen: 3,000 to 12,000PPM and nitrogen: 50 to 300PPM and for  $5.8 < (z) \leq 6.5$ , oxygen: 1,000 to 8,000PPM and nitrogen: 50 to 300PPM and if these conditions are not satisfied, excellent magnetic characteristics cannot be achieved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-62503

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月19日

H 01 F 1/04  
C 22 C 38/00

7354-5E  
7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石

⑯ 特 願 昭60-202324

⑰ 出 願 昭60(1985)9月12日

⑱ 発 明 者 目 黒 訓 昭 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

⑲ 発 明 者 遠 藤 実 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

⑳ 発 明 者 徳 永 雅 亮 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

㉑ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

発明の名称 永久磁石

特許請求の範囲

(Ⅰ) 一般式： $R_1 - \alpha R'_1 (Fe_{1-x}Bx)_z$  (ただし、 $R_1$ はNd, La, CeおよびPrの1種又は2種以上の組合せ、 $R'_1$ はTb, Hu, Dyの1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq \alpha \leq 0.4$ ,  $0.06 \leq x \leq 0.14$ ,  $4.0 \leq z \leq 4.5$ である。)により表わされる組成を有する合金において炭素が重量比で1000~12000PPM含有することを特徴とする永久磁石。

(Ⅱ) 特許請求の範囲第1項記載の合金において、炭素を重量比で50~300PPM含有することを特徴とする永久磁石。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は希土類磁石材料、特に希土類元素以下Rと略す、鉄及びホウ素を主成分とする永久磁石合金の磁気特性改善に関するものである。

〔従来の技術〕

R-Fe-B系永久磁石材料はR-Co系永久磁石材

料よりも高い磁気特性が得られる新しい組成系として開発が進んでいる(特開昭59-46008号, 59-64733号及び59-8940号, M.Sagawa et al., J. Appl. Phys. 55(6)2085(1984))

"New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe")。これによれば、例えばNd<sub>12</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>10</sub>[Nd(Fe<sub>0.94</sub>B<sub>0.06</sub>)<sub>0.7</sub>]なる合金で(BH)<sub>max</sub>~35MGOe, <sub>2</sub>H<sub>0</sub>~10KOeの磁気特性が得られる。

また、Ndの1部をDyで置換した合金Nd<sub>0.98</sub>Dy<sub>0.02</sub>(Fe<sub>0.94</sub>B<sub>0.06</sub>)<sub>0.7</sub>において、(BH)<sub>max</sub>~30MGOe, <sub>2</sub>H<sub>0</sub>~20KOeの磁気特性が得られている。(M.Sagawa et al., IEEE MAG-20, 1584(1984))

"Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds")

これらの永久磁石材料は粉末冶金法によって作製される。すなわち、真空溶解によるインゴットの作製、粉砕、磁界中成形及び焼結、熱処理の工程を用いる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来技術で得られるR-Fe-B系

磁石の磁気特性、特に  $iH_0$  は、同一組成および同一製造工程を用いる場合においても、各ロット間により大きく変動し、極めて安定性の悪いものであった。上述した如く、R-Fe-B系磁石の  $iH_0$  は用いる希土類元素や組成によって異なるが、20kOeにも達する値が得られており、本系磁石の持つ  $iH_0$  のポテンシャルは十分に高いことが明らかである。

すなわち、従来技術の製法においては、本材質のもつ  $iH_0$  のポテンシャルを充分に、かつ安定に引き出せない欠点があった。

本発明は、かかる従来技術の問題点を解決し、再現性高く、安定した磁気特性を有する、永久磁石を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の永久磁石は、一般式： $R_1-\alpha R'_1(\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x)_z$  (ただし、RはNd, La, Ce および Pr の1種又は2種以上の組合せ、R'はTb, Ho, Dyの1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq \alpha \leq 0.4$ ,  $0.06 \leq x \leq 0.14$ ,  $4.0 \leq z \leq 6.5$ である。)なる組成で酸素を1000~12000PPM含有するものである。本永久磁石は

を超えるとFeに富んだ相が現われ  $iH_0$  が低下し、いづれも良好な磁気特性が得られない。また重希土類の置換量  $\alpha$  が増加するに従って  $iH_0$  は増大傾向を示すが、逆にBrは単調な減少を示す。そのため、 $\alpha$  が0.4を超えると良好な磁気特性が得られない。酸素量は、各々の  $z$  値領域において、上限値を超えた場合、焼結性は悪化し、著しい  $iH_0$  の悪化が生じる。また、酸素量が、下限値未満となった場合においても  $iH_0$  は低下する。窒素量も同様の傾向を示し、50PPM未満および300PPMを超える含有量ではいづれも  $iH_0$  は低下する。

すなわち、このことは、本系合金においては、最低限の酸素および窒素は必須の元素であることを意味する。なお、 $z$  値により最適酸素量が異なるが、これは酸化後に残存する実効的なR量が異なることに起因する。

さらに、より好しい酸素および窒素含有量は以下の如くである。

$4.0 \leq z \leq 5.0$  酸素：3000~7000PPM，窒素：50~100PPM、 $5.0 < z \leq 5.8$  酸素：2000~

窒素を50~300PPM含有することができる。

本発明者は、種々、研究、試験の結果、従来、製造過程で、空気中の酸素および窒素が、原料配合→溶解→粗粉碎→微粉碎→磁場中成形→焼結等の各工程で少しずつ含有されて来る所となり、永久磁石合金中に蓄積され、この含有量の差異が、 $iH_0$  の変動要因となり得ることを発見した。

含有する最適な酸素および窒素の重量比は、上記一般式の  $z$  値によって異なり、その値は各々  $4.0 \leq z \leq 5.0$  で酸素：3000~12000PPM、窒素：50~300PPM、 $5.0 < z \leq 5.8$  で酸素：2000~10000PPM、窒素：50~300PPM、 $5.8 < z \leq 6.5$  で酸素：1000~8000PPM、窒素：50~300PPMであり、本条件を満足しない場合、良好な磁気特性は達成できないものである。

次に合金限定理由を述べる。

B置換量  $x$  が0.06未満の場合は、キューリー一点が上昇せず、高い  $iH_0$  も得られない。一方B置換量が0.14を超えるとBrが低下し磁気特性に対し好ましくない。 $z$  が4未満の場合はBrが低下し、6.5

7000PPM、窒素：50~100PPM、 $5.8 < z \leq 6.5$  酸素：1000~7000PPM、窒素50~100PPM

以上の研究、検討により本発明は完成するに至ったものである。

以下、実施例により本発明を説明する。

(実施例1)

Nd(Fe<sub>0.9</sub>B<sub>0.1</sub>)<sub>5</sub>なる組成の合金を高周波溶解にて作製した。得られたインゴットをスタンプミルおよびディスクミルで粗粉碎し、32メッシュ以下に調整後、振動ミルで微粉碎した。粉碎媒体はアセトンを用い、粉碎粒度35 $\mu$ m(PSS)の微粉碎を得た。微粉碎粉は、未乾燥状態で、15kOeの磁界中で横磁場圧式成形を行なった。本成形体は、真空焼結炉の冷却室にて常温24時間の脱気後、焼結ゾーンに移動し、1100℃の温度で2時間焼結した。含有酸素量および窒素量の変化は、脱気後焼結ゾーンに移動する前に、空気またはN<sub>2</sub>ガスを導入し、その時間を変化させることによって行なった。窒化処理の場合は、必要に応じて加熱した。得られた焼結体を800℃の温度で1時間保持した

第 1 表

サン プル №	酸素含有量 (PPM)	窒素含有量 (PPM)	磁気特性			密度 (g/cc)
			Br (G)	H <sub>0</sub> (Oe)	(MJOe) (H <sub>0</sub> max)	
1	16700	120	12400	6000	35.6	7.51
2	14000	135	12350	5700	33.2	7.50
3	11400	210	12400	8500	55.0	7.51
4	9000	200	12400	12700	55.0	7.48
5	7500	220	12400	12800	35.4	7.50
6	5300	210	12380	12100	34.7	7.49
7	2700	270	12350	12500	34.8	7.50
8	1800	290	12400	9200	35.2	7.51
9	1200	300	12400	8500	35.0	7.50
10	8200	20	12400	9700	55.3	7.52
11	7700	18	12350	9200	55.0	7.53
12	18800	25	11800	2700	27.1	7.51
13	14000	30	11730	3500	26.1	7.51
14	1850	25	12350	8000	35.0	7.52
15	1100	40	12380	7500	35.0	7.51
16	5200	400	12000	8300	34.8	7.52
17	7100	520	12050	7800	35.0	7.53
18	15500	1100	11700	5200	26.2	7.51
19	15200	750	11600	2500	27.3	7.52
20	1100	480	12400	8500	34.5	7.51
21	1250	530	12420	7700	34.8	7.52

後、15℃/分の冷却速度で300℃まで冷却した。冷却後、600℃×1時間の時効を行ない、約300℃/分の急冷速度で冷却した。得られた磁石の磁気特性および酸素、窒素量を測定した所、第1表に示す結果を得た。

第1表より明らかな如く、高い $\mu H_0$ を示すサンプル№4～7は、いずれも、酸素、窒素とも最適含有量の範囲にある。しかし、最適含有量の範囲外にある、その他の条件では、いずれも $\mu H_0$ は低い値を示すことがわかる。第1表に示した、最適含有量の範囲外の条件は、サンプル№1～5および№8,9は、窒素量は適当量であるが酸素量が不適当な量、逆に№10,11,16,17は、酸素量は適当量であるが、窒素量は不適当であり、№12～15および№18～21は酸素および窒素量ともに、最適範囲を外れたものである。

以下余白

#### 〔実施例2〕

$Nd_{0.8} Dy_{0.2} (Fe_{0.8} B_{0.2})_z$ なる合金を高周波溶解により作製した。得られたインゴットは、実施例1と同様の手法で、各種酸素含有量の磁石を得た。この場合、窒素量は50～500PPMの最適含有量とした。第1図に得られた $\mu H_0$ と含有酸素量の関係を示した。

第2図に示す如く、 $\mu H_0$ は酸素含有量が2000PPM未満および10000PPMを超える量ではいずれも低下することがわかる。ただし、その低下量は上限値を超えた場合の方がより大きくなっている。

#### 〔実施例3〕

$Nd_{0.8} Tb_{0.2} (Fe_{0.8} B_{0.2})_z$  ( $z = 4.4, 5.2, 6.2$ )なる合金をマーク溶解にて作製した。得られたインゴットは実施例1と同一の手法で各種酸素含有量の磁石を得た。この場合の窒素量は50～300PPMの最適含有量とした。第2図に得られた $\mu H_0$ およびBrと含有酸素量の関係を示した。

第2図より明らかな如く、含有酸素量に対する $\mu H_0$ の変化形態は $z$ 値によって大きく異なること

がわかる。すなわち、各 $z$ における最適酸素含有量は各々、 $z = 4.4$ の場合、3000～12000PPM、 $z = 5.2$ の場合、2000～10000PPM、 $z = 6.2$ の場合1000～8000PPMである。いずれも、下限値未満および上限値を超える場合、 $\mu H_0$ は低下し、その低下量は、上限値を超える場合がより大きい、また、第2図においては、得られる $\mu H_0$ およびBrの絶対値の相違が明白であるが、これは本系磁石の一般的な傾向である。すなわち、 $z$ 値が高くなるに従ってBrは増加するが、逆に $\mu H_0$ は低下する傾向を示すことである。このため、本系磁石の組成の選定にあたっては、必要なBrおよび $\mu H_0$ を考慮して決定する。

#### 〔発明の効果〕

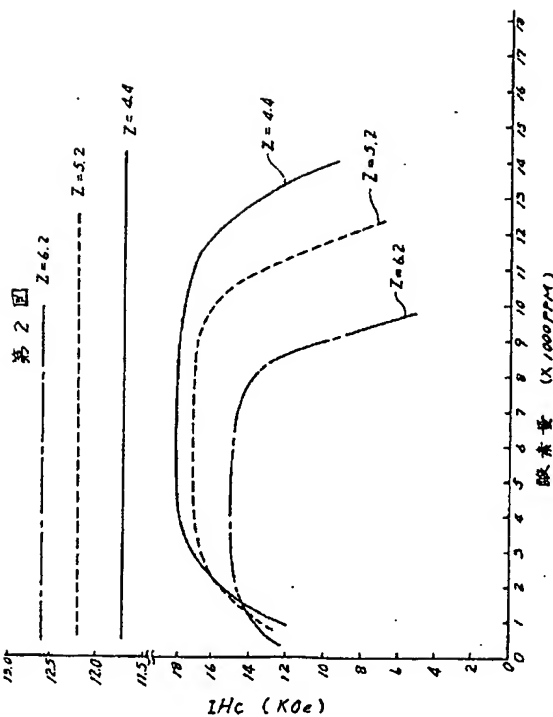
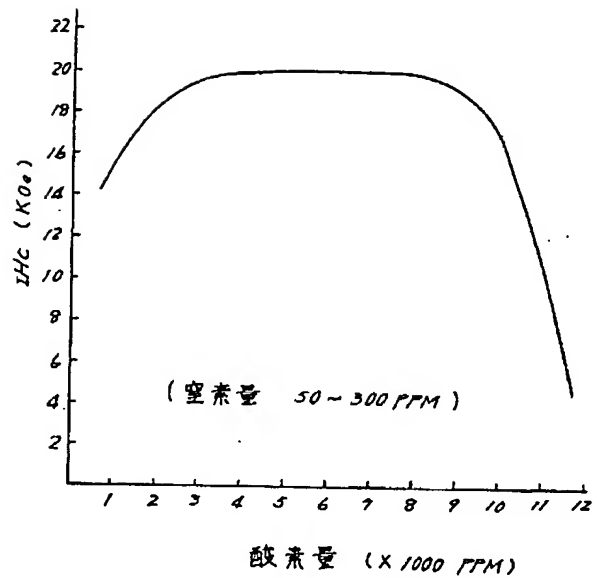
以上説明した通り、本発明により安定して高性能永久磁石を焼結後永久磁石合金に含まれる、酸素および窒素の含有量を規制することにより得ることが出来るものであり、工業的に極めて大きな価値をもつものである。

図面の簡単な説明

第1図は  $I H_0$  と酸素含有量の関係を示すグラフである。第2図は、酸素含有量に対する、 $I H_0$  および Br の変化を示した図である。

代理人弁理士 高石橋馬

第1図



手続補正書

昭和 61. 1. 31 日

特許庁長官殿

事件の表示

昭和60年 特許願 第202324号

発明の名称 永久磁石

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (508) 日立金属株式会社

代表者 松野 格二

代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

日立金属株式会社内

電話 東京 284-4642

氏名 (8001) 弁理士 高石橋馬

補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、

「発明の詳細な説明」の欄、及び

「図面」

補正の内容 別紙の通り



## 補正の内容

I. 明細書の「特許請求の範囲」の欄の記載を、下記の通り訂正する。

## 記

「(1) 一般式： $R_{1-\alpha}R'_\alpha(F\theta_{1-x}B_x)_z$

(ただし、RはNd, La, CeおよびPrの1種又は2種以上の組合せ、R'はTb, Ho, Dyの1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq \alpha \leq 0.4$ ,  $0.06 \leq X \leq 0.14$ ,  $4.0 \leq Z \leq 6.5$ である。)により表わされる組成を有する合金において酸素が重量比で1000~12000PPM含有することを特徴とする永久磁石。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の合金において、窒素を重量比で50~300PPM含有することを特徴とする永久磁石。」

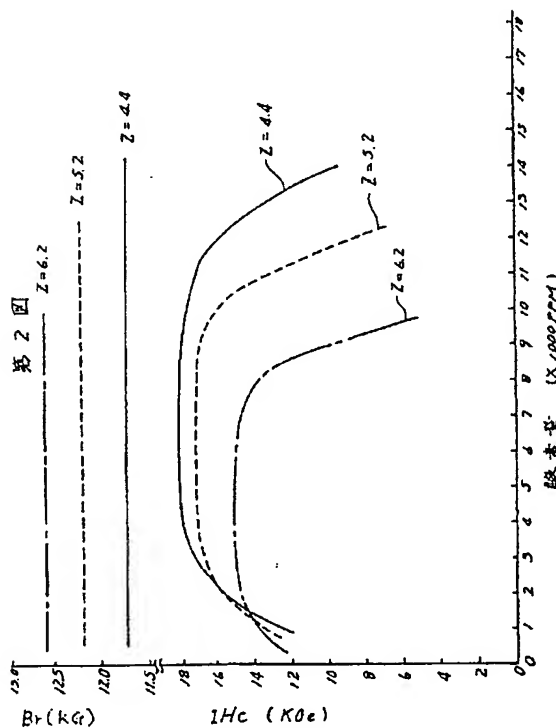
II. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を、次の通り訂正する。

1. 第2頁第4行の「55(6)2083(1984)」を「55(6)2083(1984)」に訂正する。
2. 同頁第13行の「Magnet Materials」を

「Magnet Materials」に訂正する。

3. 第9頁第14行の「マーク溶解」を「アーク溶解」に訂正する。

III. 「図面」を次の如く訂正する。



手続補正書

昭和61.6.6日

特許庁長官殿

事件の表示

昭和60年 特許願 第202324号

発明の名称 永久磁石

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (508) 日立金属株式会社

電話 東京 284-4642

代表者 松野浩二

補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、

「発明の詳細な説明」の欄、および

「図面」。

補正の内容 別紙の通り

## 補正の内容

I. 明細書の「特許請求の範囲の欄」の記載を、下記の通り訂正する。

## 記

〔(1) 一般式： $R_{1-\alpha}R'\alpha(Fe_{1-x}Bx)z$   
(ただし、RはNd, La, CeおよびPrの1種又は2種以上の組合せ、R'はTb, Ho,  
Dyの1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq \alpha \leq 0.4$ ,  
 $0.06 \leq x \leq 0.14$ ,  $4.0 \leq z \leq 6.5$ である。)  
により表わされる組成を有する合金において酸素  
が重量比で1000~12000PPM含有することを特  
徴とする永久磁石。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の合金において、窒素を重量比で50~300PPM含有すること  
を特徴とする永久磁石。〕

II. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を、次の通り訂正する。

1. 第1頁第15~16行の「以下Rと略す」を  
「(以下Rと略す)」に訂正する。

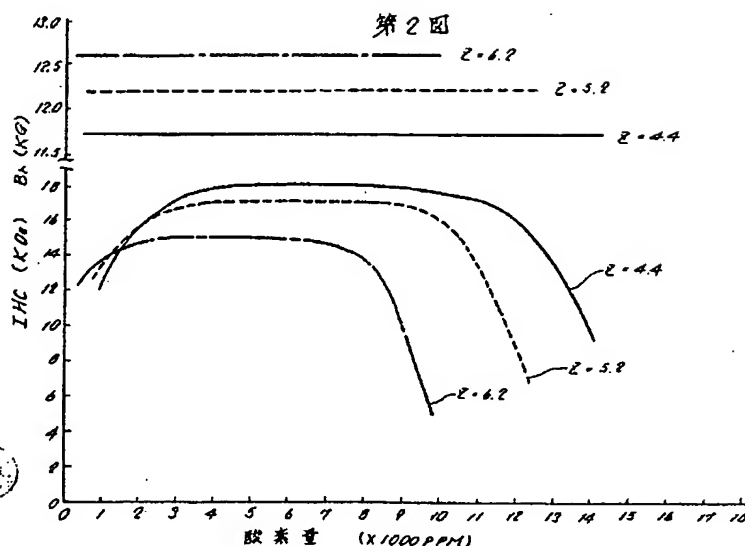
2. 第2頁第4行の「55(6)2083(1984)」を

「55(6)2083(1984)」に訂正する。

3. 第9頁第14行の「マーク溶解」を「アーク溶解」に訂正する。

4. 第10頁第3行の「2000~1000PPM」を  
「2000~10000PPM」に訂正する。

III. 「図面」を、別紙の通り訂正する。





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成5年(1993)8月13日

【公開番号】特開昭62-62503  
 【公開日】昭和62年(1987)3月19日  
 【年通号数】公開特許公報62-626  
 【出願番号】特願昭60-202324  
 【国際特許分類第5版】

H01F 1/053  
 C22C 38/00 D 7217-4K

【F I】

H01F 1/04 H 7371-5E

特許請求の範囲 (自発)

平成 44.5月5日

特許庁長官 殿

事件の表示

昭和60年特許願第202324号

発明の名称

永久磁石

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (508) 日立金属株式会社

代 理 人 代表者 松野浩二

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

日立金属株式会社内

氏 名 (A007) 弁理士 大場 充

補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

補正の内容

別紙の通り

特許請求の範囲

1. 一般式:  $R_1 \cdot R'_x (Fe_{1-x} B_x)_z$

(ただし、RはNd, La, CeおよびPrの1種又は2種以上の組合せ、R'はTb, Ho, Dyの1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.06 \leq z \leq 0.14$ 、 $4.0 \leq z \leq 6.5$ である。)により表される組成を有する合金において、酸素が重量比で1000~12000PPM、窒素が重量比で50~300PPM含有することを特徴とする永久磁石。

以上